

西安交通大学电子与信息工程学院研究生课程
《等离子体电子学》

第四章 气相和表面的基本过程（3）

主讲人：王洪广

2017-05-08

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 主要碰撞类型

- 重粒子：离子、快中性粒子、慢中性粒子、激发态粒子
- 一般情况下，碰撞截面很小，在高约化电场E/N下，碰撞截面显著提高

TABLE 4.12

Ion-Molecule Collisions

Process	Reaction Scheme
Elastic Scattering	$X^{\pm} + AB \rightarrow X^{\pm} + AB$
<i>Positive Ions</i>	
Nonresonant charge transfer	$X^{+} + AB \rightarrow AB^{+} + X$
Resonant charge transfer	$AB^{+} + AB \rightarrow AB + AB^{+}$
Dissociative charge transfer	$X^{+} + AB \rightarrow A^{+} + B + X$
Projectile excitation	$X^{+} + AB \rightarrow X^{+*} + AB$
Target excitation	$X^{+} + AB \rightarrow X^{+} + AB^{*}$
Target ionization	$X^{+} + AB \rightarrow X^{+} + AB^{+} + e$
Atom interchange	$X^{+} + AB \rightarrow XA^{+} + B$
Ion interchange	$XB^{+} + A \rightarrow X + AB^{+}$
Addition	$X^{+} + AB \rightarrow XAB^{+}$
Three-body association	$X^{+} + A + B \rightarrow XA^{+} + B$
<i>Negative Ions</i>	
Heavy atom transfer	$X^{-} + AB \rightarrow XA + B^{-}$
Associative detachment	$X^{-} + AB \rightarrow XAB + e$
Detachment	$X^{-} + AB \rightarrow X + AB + e$

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 离子-分子碰撞

■ 典型低气压、高约化场强情况：

- 低压磁控溅射
- 直流或射频等离子体鞘层
- 等离子体推进器

■ 发生碰撞的类型

- 弹性
- 电荷转移
- 非弹性散射

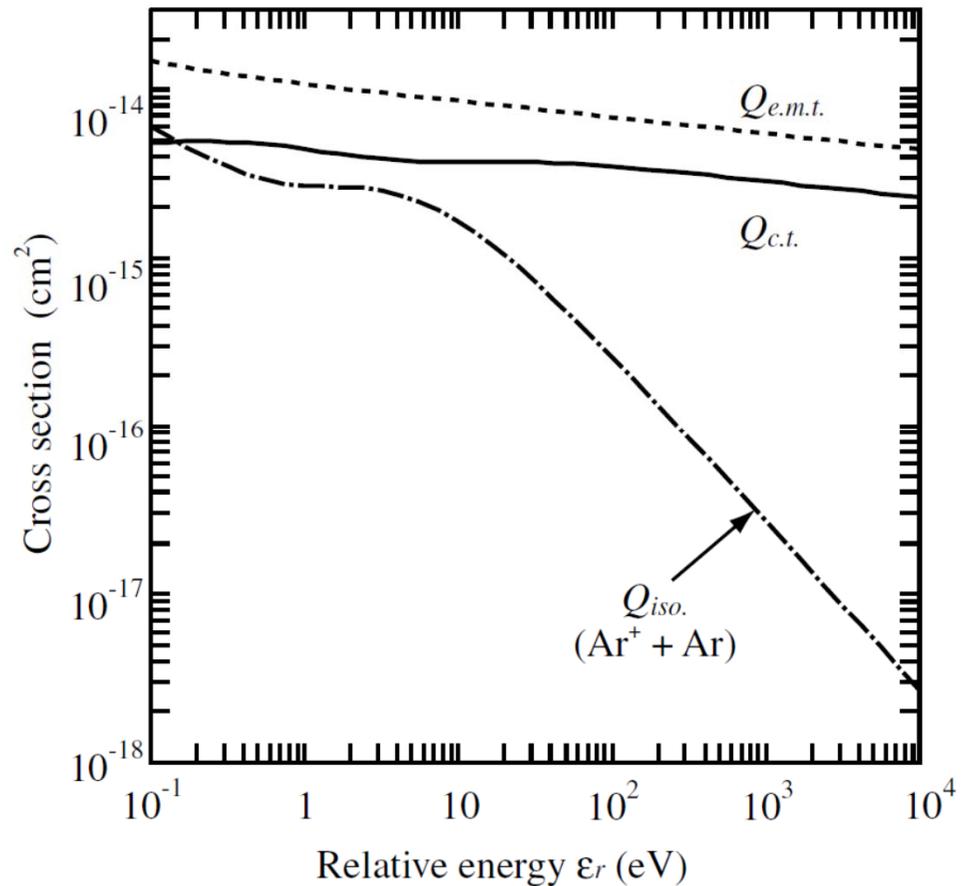


FIGURE 4.35

A set of cross sections for the Ar⁺ ions in Ar.

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 离子-分子碰撞 (续)

■ 电荷转移 (CT)

- 共振CT：分子与离子的质量相同，可视为背向弹性散射（见 Fig. 4.35）

- 非共振CT



■ CT碰撞截面 $Q_{c.t.}/Q_{chtr}$

- 共振CT的截面接近常数，两种算法： $=Q_m/2$ 或 $Q_m (Q_{e.m.t.})$

$$Q_m = Q_{iso} + Q_b$$

- 非共振CT：低能范围截面小（离子可能发生逃离）

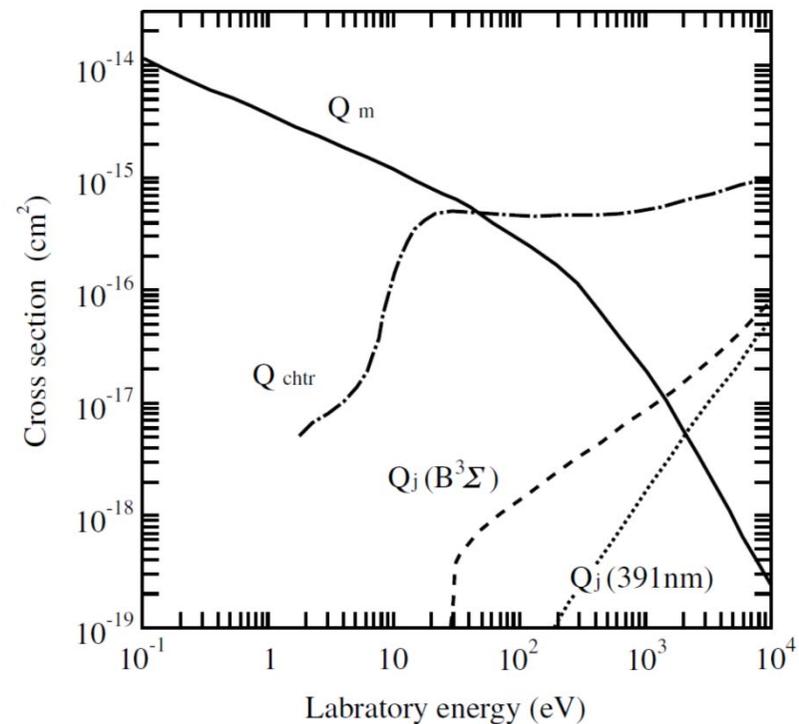
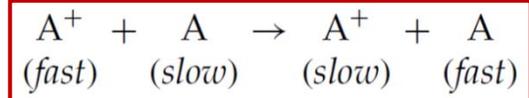


FIGURE 4.36

A set of cross sections for N^+ ions in N_2 .

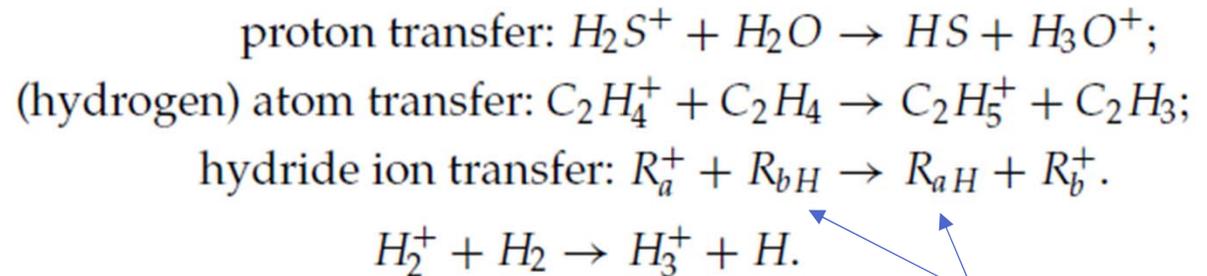
气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 离子-分子反应

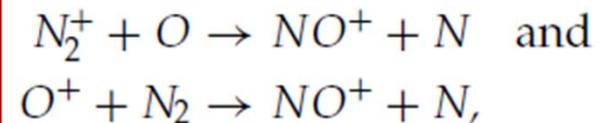
■ 几种重要的离子-分子反应

- H原子转移或电离



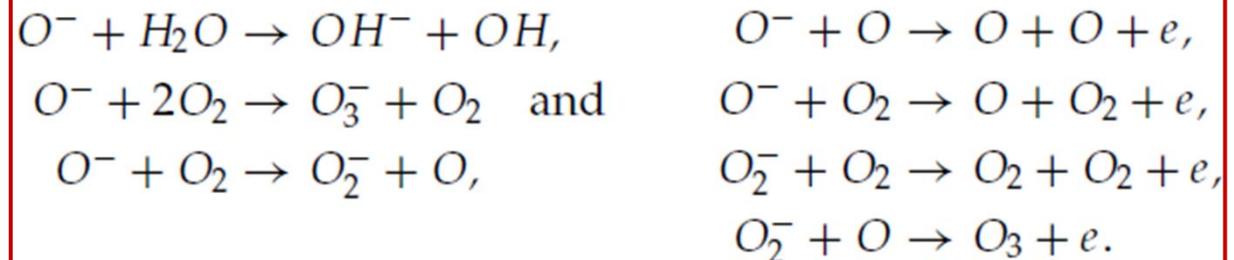
R_bH, R_aH

- 正离子重组



大气放电
中重要

- 负氧离子反应



气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 快中性粒子碰撞

- 中性粒子之间的碰撞：
弹性碰撞为主
- 快中性粒子
 - 电荷转移碰撞的产物
 - 高约化场强下，产生激发态粒子的有效途径
 - 形成初，其能量分布与离子的一样

快Ar原子产生电离和激发

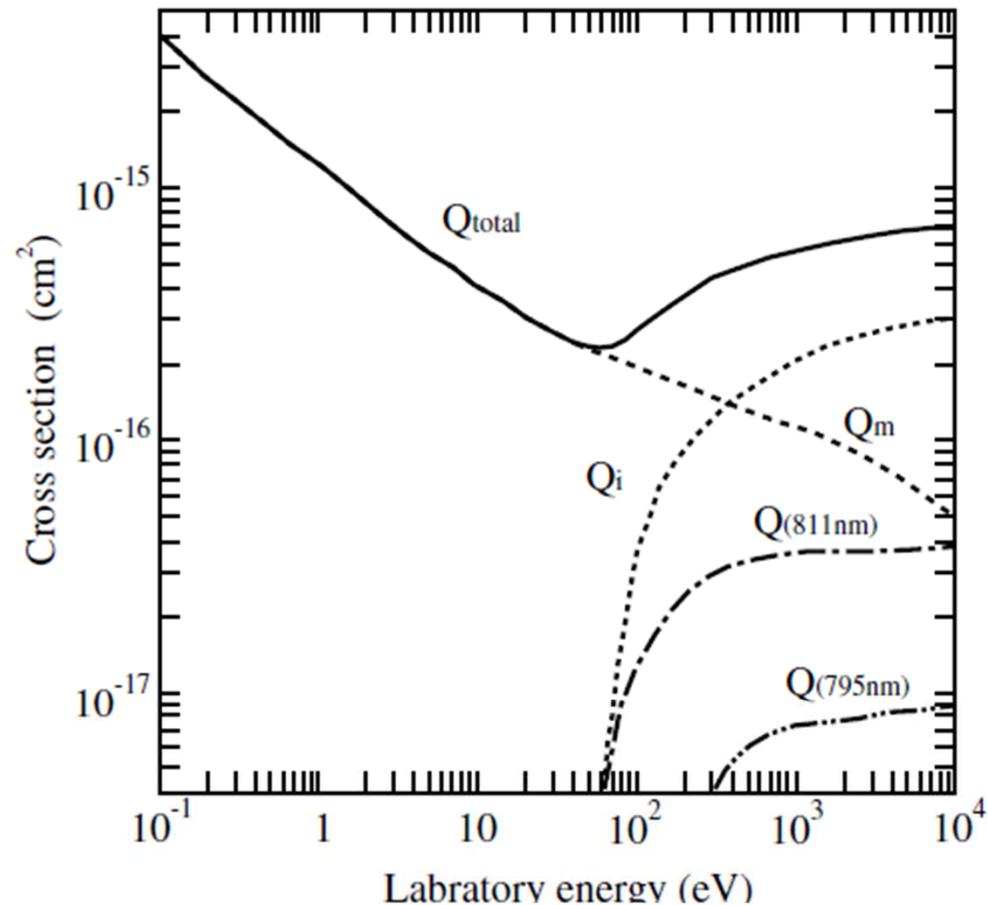


FIGURE 4.37

A set of cross sections for fast Ar atoms in argon. Ionization and ultraviolet excitation cross sections are identical.

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 激发态粒子碰撞

■ 激发态粒子的作用

- 存储能量，维持等离子体存在
- 化学反应
- 表面过程
- 高密度等离子体中产生电离的重要途径

TABLE 4.13

Collisions of Excited Species

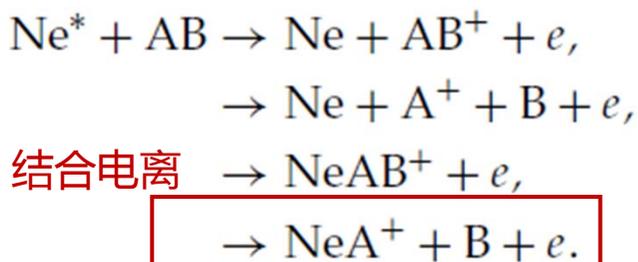
Process	Reaction Scheme	Energy Condition
<i>Leading to Ionization</i>		
Penning ionization	$X^* + AB \rightarrow X + AB^+ + e$	$\varepsilon_j(X) \geq \varepsilon_i(AB)$
Dissociative ionization	$X^* + AB \rightarrow X + A + B^+ + e$	$\varepsilon_j(X) \geq$
Associative ionization	$X^* + AB \rightarrow (XAB)^+ + e$	$\varepsilon_d(AB) + \varepsilon_i(B)$
Heavy atom ionization transfer	$X^* + AB \rightarrow XA^+ + B + e$	$\varepsilon_j(X) \geq \varepsilon_i(XA)$ $+ \varepsilon_d(AB) - \varepsilon_d(XA)$
Energy pooling	$X^* + X^* \rightarrow X_2^+ + e$	
Ion pair formation	$X^* + AB \rightarrow X + A^- + B^+$	
<i>Leading to De-excitation or Excitation Transfer</i>		
Excimer formation	$X^* + X + M \rightarrow X_2^* + M$	
Transition to resonance levels	$X^M + X \rightarrow X^{res} + X \rightarrow 2X + h\nu$	
Collisional-radiative decay	$X^j + X \rightarrow X^k + X \rightarrow 2X + h\nu$	
Collision-induced emission	$X^* + X \rightarrow 2X + h\nu$	
Transfer of electronic excitation	$X^* + AB \rightarrow X + AB^*$	
Dissociative excitation transfer	$X^* + AB \rightarrow X + A^* + B + (\varepsilon_{kin})$	
Exciplex formation	$X^* + AB \rightarrow XA^* + B$	

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 激发态粒子碰撞 (续)

- 切米电离与潘宁电离
- 激发态粒子的激发能大于另一粒子的电离能 ($\epsilon_m(\text{Ne}) > \epsilon_i(\text{AB})$).



切米电离(即激发态离解电离)

室温下(24meV), 潘宁电离截面比结合电离截面大一个量级

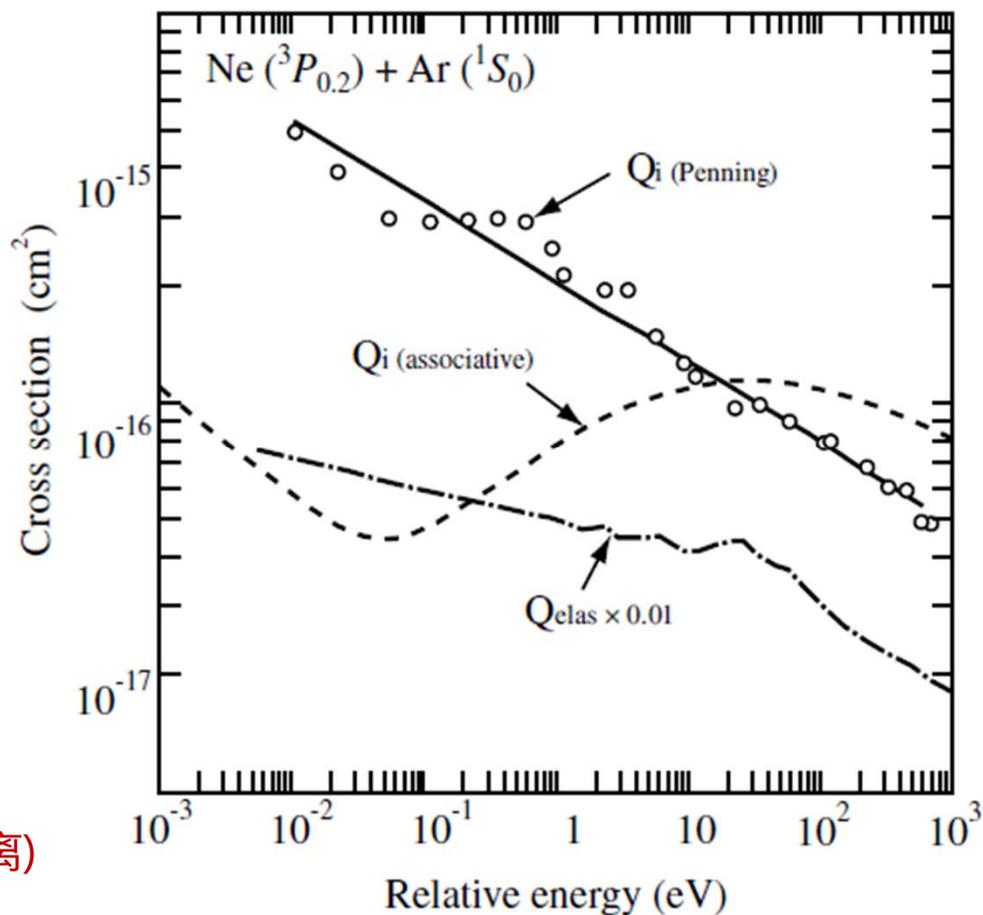


FIGURE 4.38

Cross sections for the Penning ionization, chemi-ionization, and elastic scattering.

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 激发态粒子碰撞 (续)

- 潘宁电离与气体掺杂：Ar的电离能较低，因此适合用作掺杂气体
- 说明Ne+Ar混合气体的电离速率系数比单种气体的电离速率系数大：

$$\frac{dn_e}{dt} = k_{i-Ar} n_e N_{Ar} + k_{i-Ne} n_e N_{Ne} + k_{Penn} N_{Ar} N_{Ne}^*$$

$$\frac{dN_{Ne}^*}{dt} = k_{Ne^*} n_e N_{Ne} - k_{Penn} N_{Ar} N_{Ne}^* - k_{Q-Ne} N_{Ne} N_{Ne}^*$$

↓ 稳态条件

$$N_{Ne}^* = \frac{k_{Ne^*} n_e N_{Ne}}{k_{Penn} N_{Ar} + k_{Q-Ne} N_{Ne}}$$

↓

$$\frac{dn_e}{dt} (= R_i n_e) = k_{i-Ar} n_e N_{Ar} + k_{i-Ne} n_e N_{Ne} + k_{Penn} N_{Ar} \frac{k_{Ne^*} n_e N_{Ne}}{k_{Penn} N_{Ar} + k_{Q-Ne} N_{Ne}}$$

$$k_{Penn} N_{Ar} > k_{Q-Ne} N_{Ne}$$

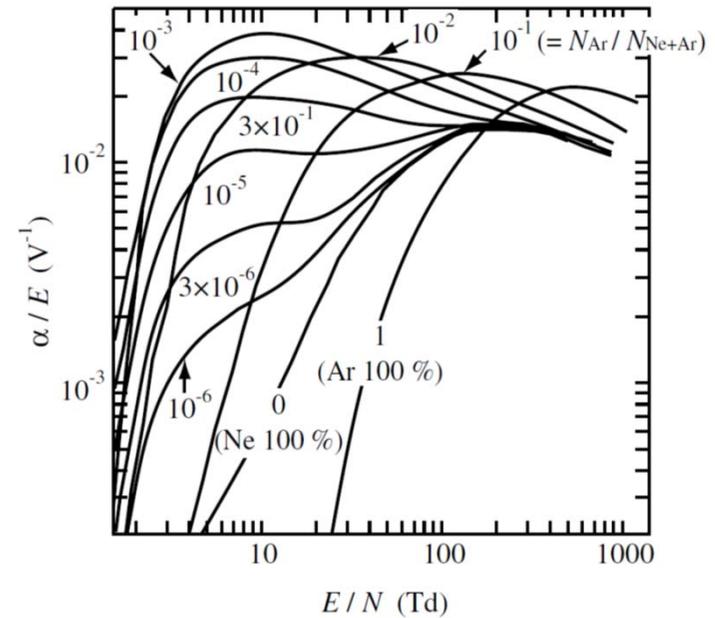


FIGURE 4.39 Ionization coefficients normalized by the field ($\alpha/E[V^{-1}]$) number of ionizations per unit of potential difference) for neon-argon mixtures.

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 激发态粒子碰撞 (续)

■ 说明He-Cd激光器中产生激光辐射的原理：

- He*亚稳态的潘宁电离，产生高能级Cd⁺离子 Cd⁺(²D_{3/2,5/2})，使高能级镉离子数目远远超出低能级镉离子 Cd⁺(²P_{3/2,1/2})。形成粒子数反转
- 高能级镉离子受激辐射，退激到低能级镉离子状态，产生两条辐射线，形成激光

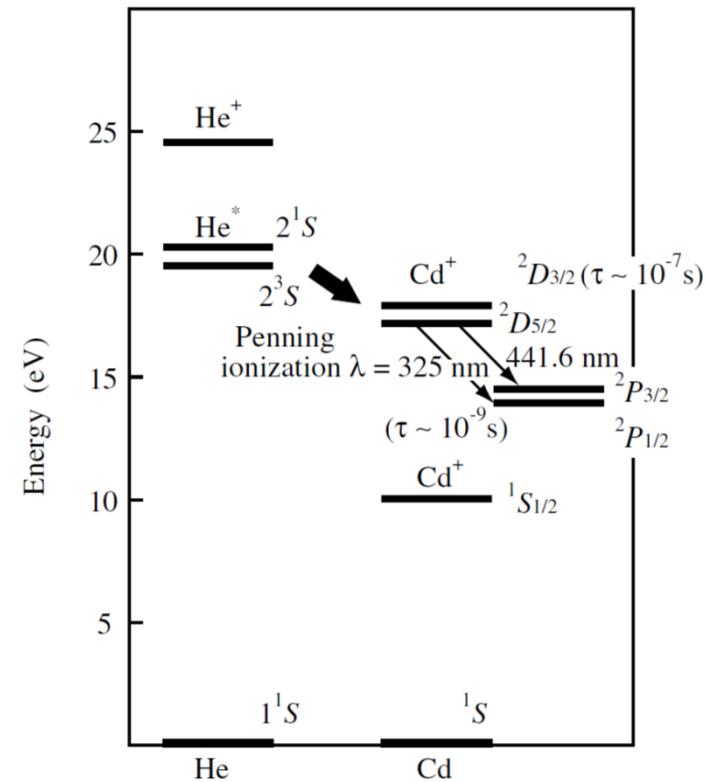


FIGURE 4.40
Energy diagram of He and Cd.

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 慢中性粒子碰撞及其反应速率

□ 退激发：可用于等离子体诊断

两体碰撞： $A^* + A = A + A + hu$

三体碰撞：产生激发态分子

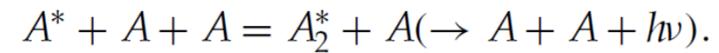


TABLE 4.14

Quenching of Excited States Often Used in Plasma Diagnostics

Molecule (Excited State)	Feed Gas	Excitation Energy (eV)	Rad-Lifetime τ_{rad} (ns)	Emission $h\nu$ (nm)	Quenching Coefficient k_q (cm ³ s ⁻¹)
Ar($2p_1$)	Ar	13.57	21	750.4	$0.16 \cdot 10^{-10}$
Ar($3p_9$)	Ar	14.57	90	419.8	$2.7 \cdot 10^{-10}$
N ₂ ($C^3\Pi_u; v = 0$)	N ₂	11.03	36	337.1	$1.5 \cdot 10^{-11}$
N ₂ ⁺ ($B^2\Sigma_u; v = 0$)	N ₂	18.75	63	391.4	$4.5 \cdot 10^{-10}$
H($n = 3$)	H ₂	12.1	15	656.3	$3.8 \cdot 10^{-9}$
H($n = 3$)	Ar	12.1	15	656.3	$4.6 \cdot 10^{-10}$
H($n = 3$)	CH ₄	12.1	15	656.3	$3.5 \cdot 10^{-9}$
H($n = 2$)	H ₂	10.2	15	656.3	$2.5 \cdot 10^{-9}$
H ₂ ($d^3\Pi_u; v = 0$)	H ₂	13.8	39	601.8	$3.3 \cdot 10^{-9}$
CH($A^2\Delta$)	CH ₄	12.08	565	431.1	$2.0 \cdot 10^{-11}$
CH($B^2\Sigma$)	CH ₄	12.43	357	387.1	$6.8 \cdot 10^{-11}$
O ₂ ($3p^3P$)	O ₂	10.98	34	844.6	$6.3 \cdot 10^{-10}$
O ₂ ($3p^5P$)	O ₂	10.73	34	777.4	$10.8 \cdot 10^{-10}$

气相和表面的基本过程 (3)

● 重粒子碰撞

□ 光吸收

- 导致负离子脱附
- 共振俘获
 - 产生激发态粒子
 - 电离
- 辐射范围：紫外到远红外
- 辐射类型：线状辐射和分子带辐射
- 用途：可用于负离子类型诊断

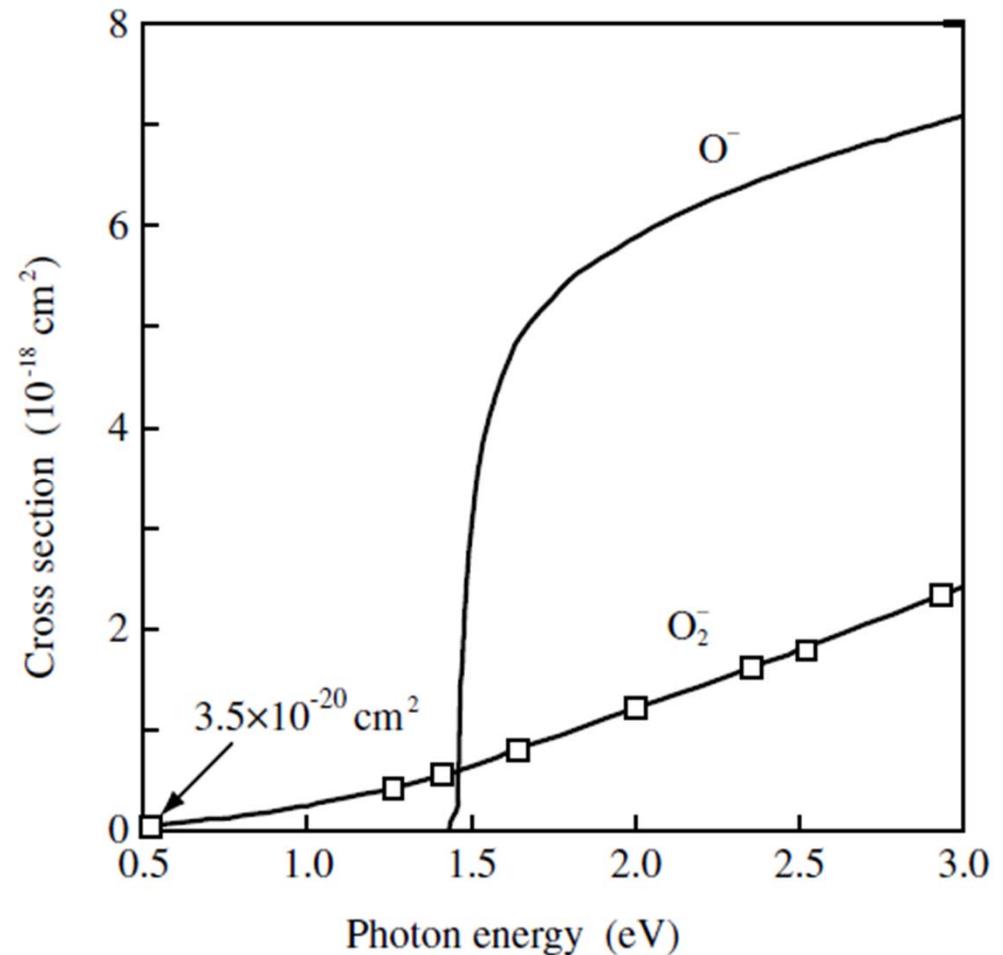


FIGURE 4.41

Cross sections for photon-induced detachment for negative ions in oxygen.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 等离子体基本粒子与器壁之间的相互作用

■ 带电粒子的产生和吸收

- 溅射
- 二次电子发射
- 表面吸附与解吸附
- 场发射
- 热发射
- 中和

■ 中性粒子与表面的相互作用

- 电离
- 光电效应

容器：必然存在鞘层
鞘层：材料处理和改性的重要场所
其物理过程即表面过程，受鞘层电压的影响

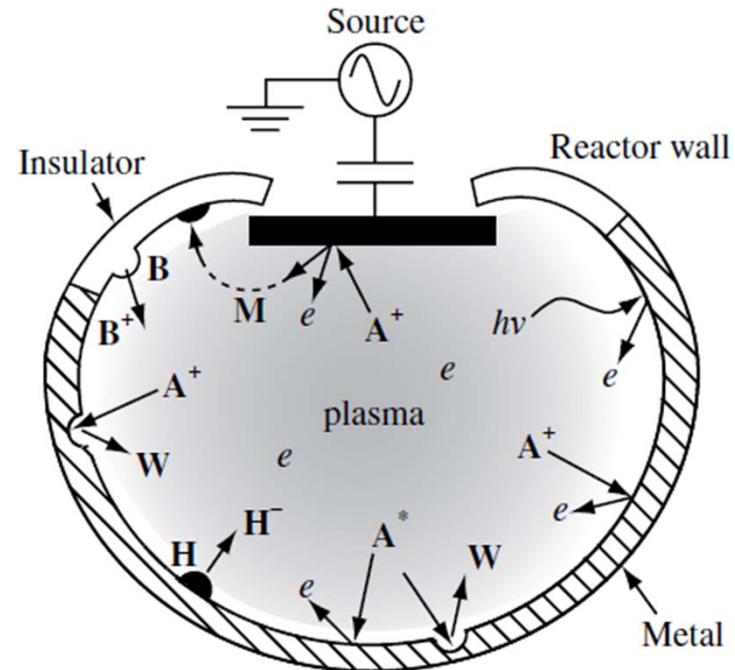


FIGURE 4.42

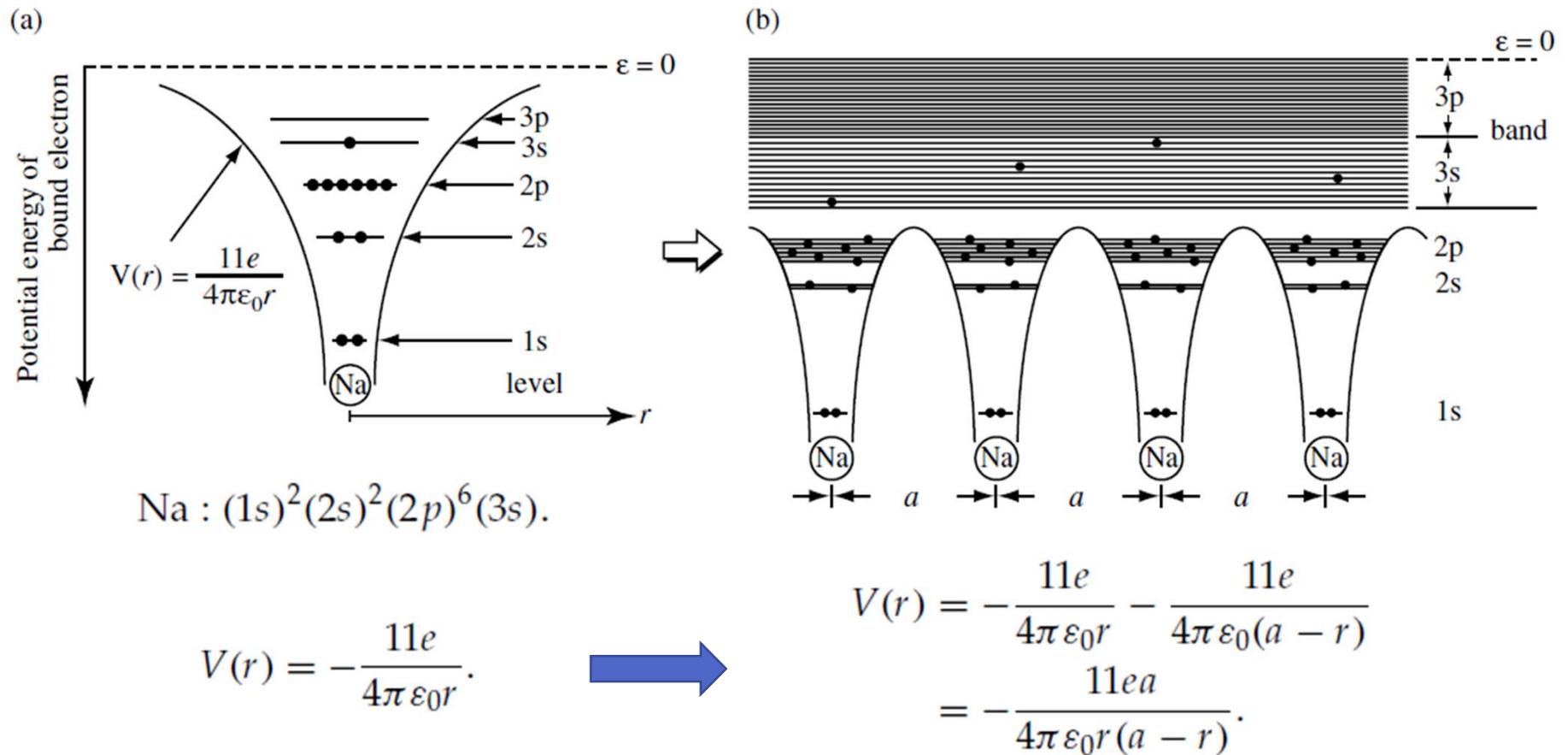
A schematic representation of plasma surface interactions in a typical plasma chamber.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 固体中的电子能级

■ 束缚势、能级→能带



气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 传导电子

- 导带 (单个原子的束缚电子转变为传导电子)

- 传导电子满足费米-狄拉克分布

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right) + 1}$$

- 费米能级

- 功函数：导带顶的电子离开表面所需能量

表面最末一个原子的束缚势，可根据镜像电荷法推导获得

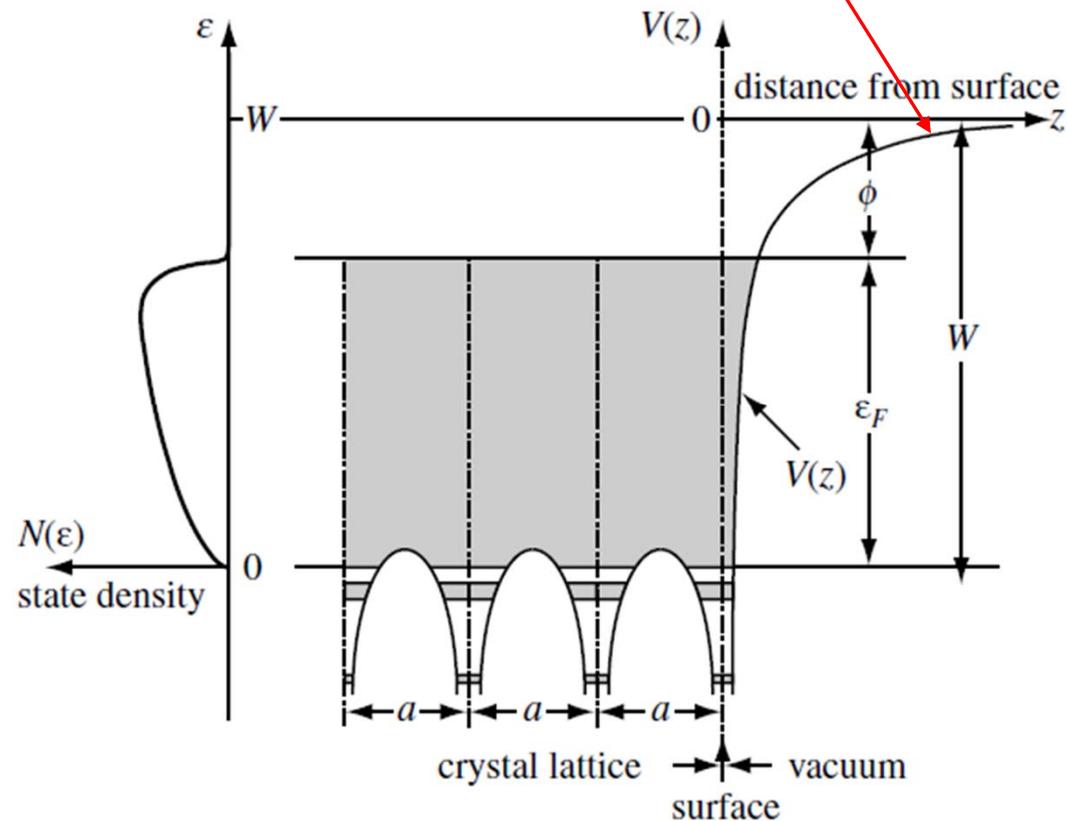


FIGURE 4.44 Potential energy and state density of bound electrons in a metal.

气相和表面的基本过程 (3)

- 表面的基本过程

- 典型金属的功函数

TABLE 4.17

Work-Function of Typical Metals

Metal	$\epsilon_F(eV)$	$\phi(eV)$	Metal	$\epsilon_F(eV)$	$\phi(eV)$	Metal	$\epsilon_F(eV)$	$\phi(eV)$
Li	4.7	2.38	Cu	4.3	2.80	In	—	3.8
Na	3.1	2.35	Sr	—	2.35	Ga	—	3.96
K	2.1	2.22	Ba	—	2.49	Tl	—	3.7
Rb	1.8	2.16	Nb	—	3.99	Sn	—	4.38
Cs	1.5	1.81	Fe	—	4.31	Pb	—	4.0
Cu	7.0	4.4	Mn	—	3.83	Bi	—	4.4
Ag	5.5	4.3	Zn	—	4.24	Pt	—	5.3
Au	5.5	4.3	Cd	—	4.1	W	—	4.5
Be	14.3	3.92	Hg	—	4.52	Ta	—	4.2
Mg	—	3.64	Al	5.6	4.25	Ni	—	4.6

碱金属的功函数最低

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 表面电子发射

■ 光致发射

- 发射电子的动能

$$\epsilon_{kin_{max}} = \frac{1}{2}mv_{max}^2 = h\nu - \phi.$$

- 每个光子最多导致一个电子发射
- 发射系数：电子数/个光子
- 截止频率

$$(h\nu - \phi = 0)$$

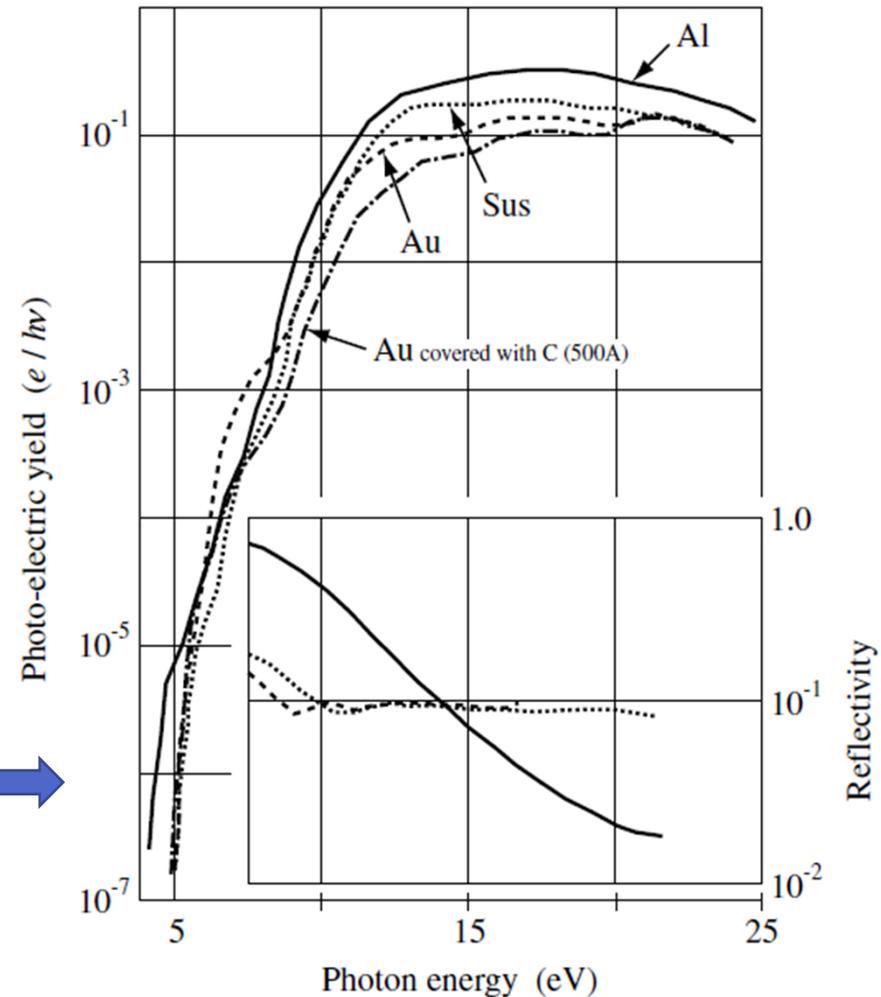


FIGURE 4.45

Photo-emission yield for some metals as a function of photon energy.

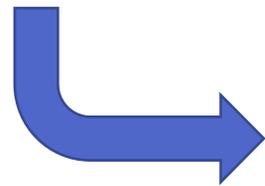
气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 热发射

- 温度升高后，导带中高能电子数目增加，可能离开表面
- 电子发射、正离子发射、中性粒子发射
- 电子发射电流密度：对费米-狄拉克分布进行积分

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right) + 1}$$



the Richardson–Dushman equation

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right),$$

where J is the current density, $A = 4\pi emk^2/h^3 = 1.2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$, and k is the Boltzmann constant. In practice, either tungsten (coated by thorium) or oxide (e.g., BaO) cathodes are used as thermionic sources of electrons. A

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 场致发射

- 束缚电子的有效势

$$V(z) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} - eEz.$$

$$V_{\max} = -\frac{e}{2} \sqrt{\frac{eE}{\pi\epsilon_0}}$$

(远小于功函数)

- 隧穿效应 (电子的波动性)

势垒：宽度为 W_b

- Fowler-Nordheim方程

$$J = \alpha_e E^2 \exp(-\beta_e/E),$$

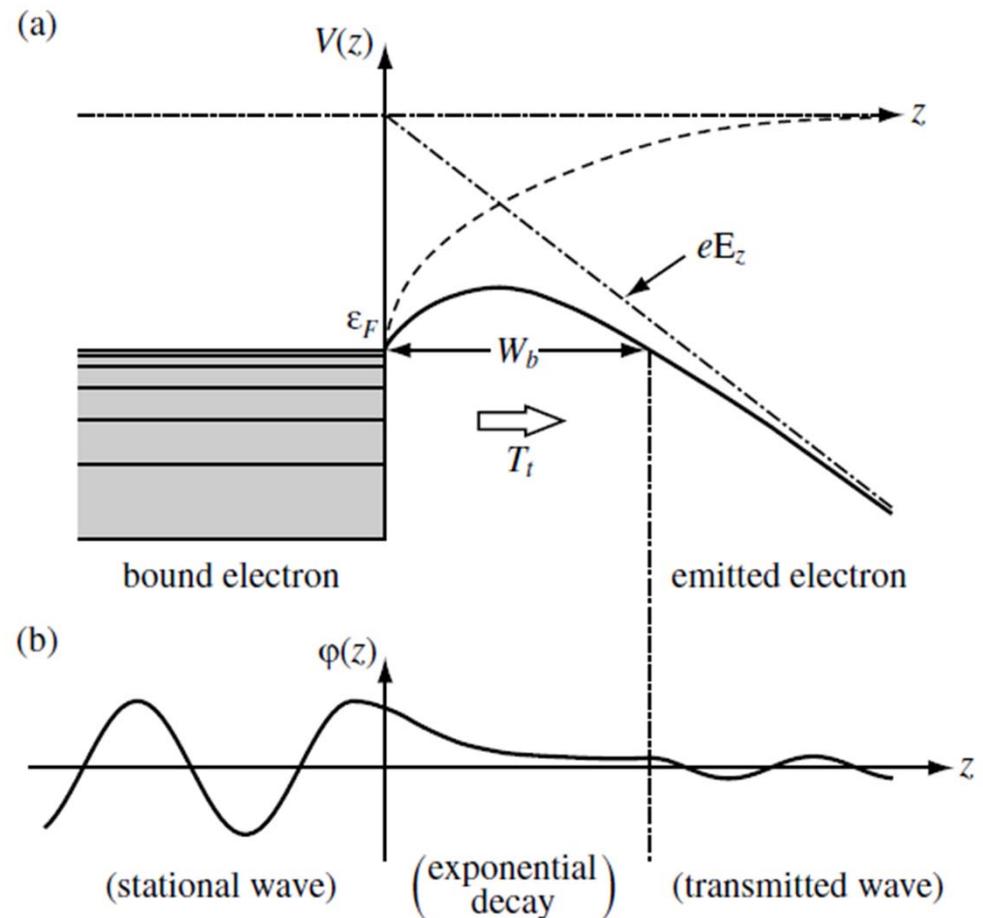


FIGURE 4.46

Field-induced emission is a result of the changes in potential due to external field: (a) formation of the potential barrier, (b) wave function of electrons.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 场致发射 (续)

■ 示例：扫描隧道显微 (STM)

- 恒高度模式
- 恒电流模式
- 探针

探针材料：钨、铂
探针上加电压V
诊断探针电流

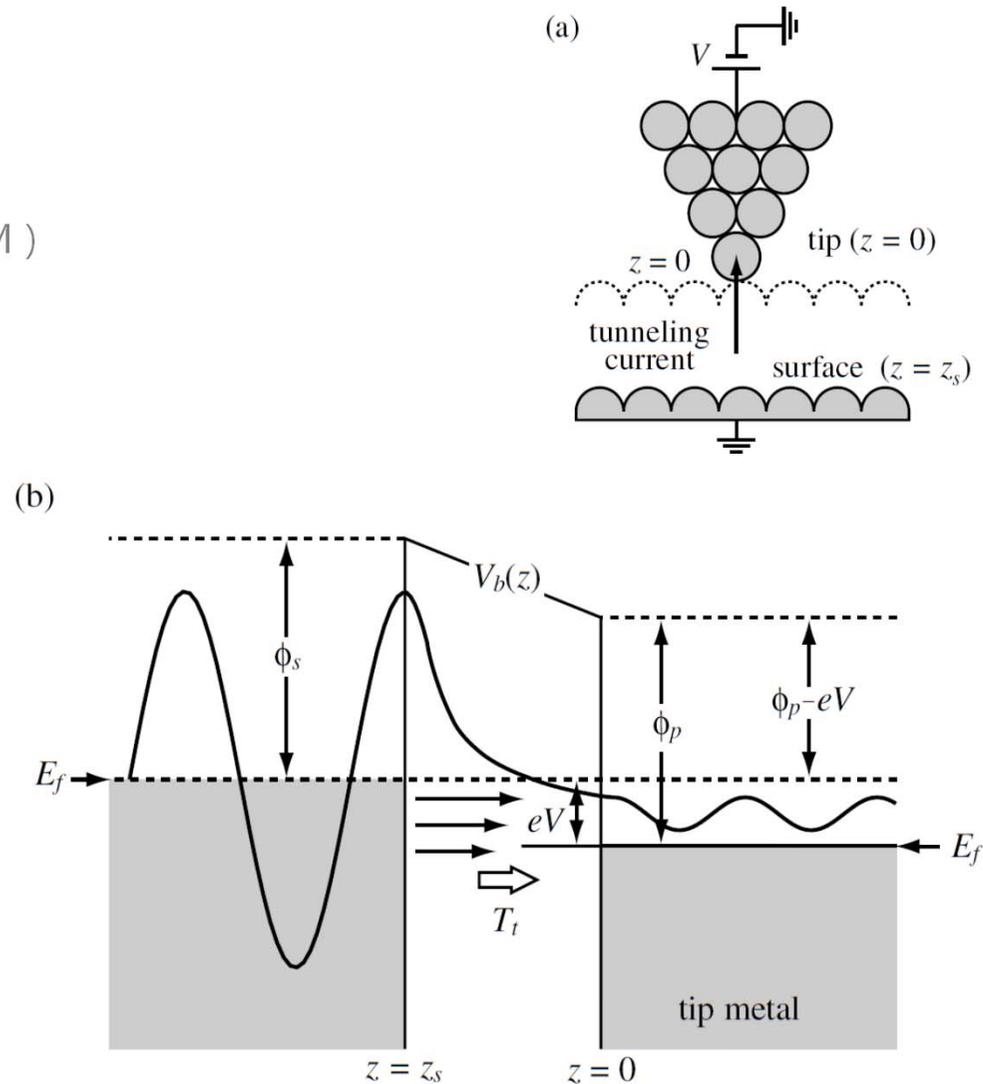


FIGURE 4.47

Schematic diagram of the scanning tunneling microscope (STM) and the relevant potentials.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 离子和激发态原子产生的电子弹射

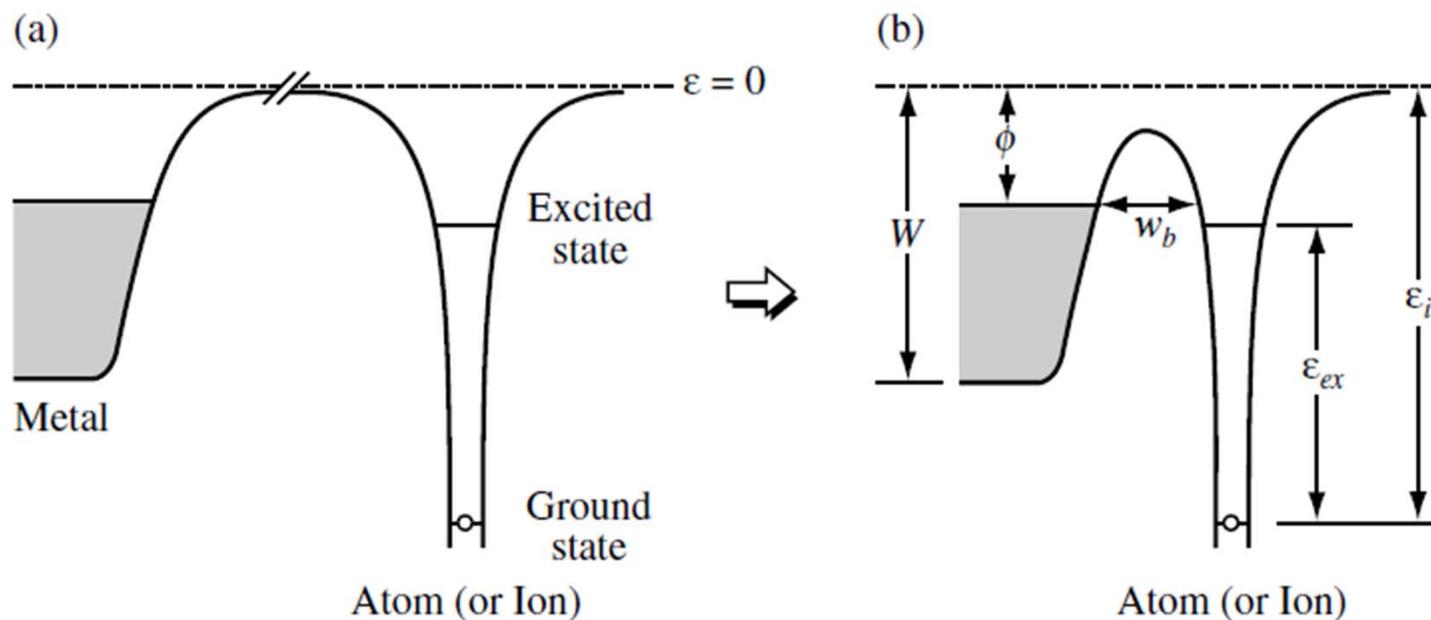


FIGURE 4.48

Schematics of a potential energy diagram for interaction of a particle with the surface (a) at a distance and (b) in closest contact.

离子和激发态原子靠近表面时，会产生类似外加电场情况的势垒
离子/中性粒子轰击产生的二次电子发射的一种机理，隧穿效应（非热效应）

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 离子和中性粒子产生的电子弹射 (续)

■ 俄歇退激机制

$$i (\varepsilon_i - \varepsilon_{ex}) > \phi.$$

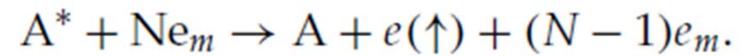
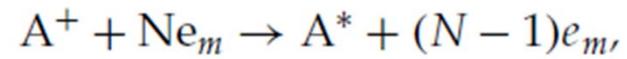
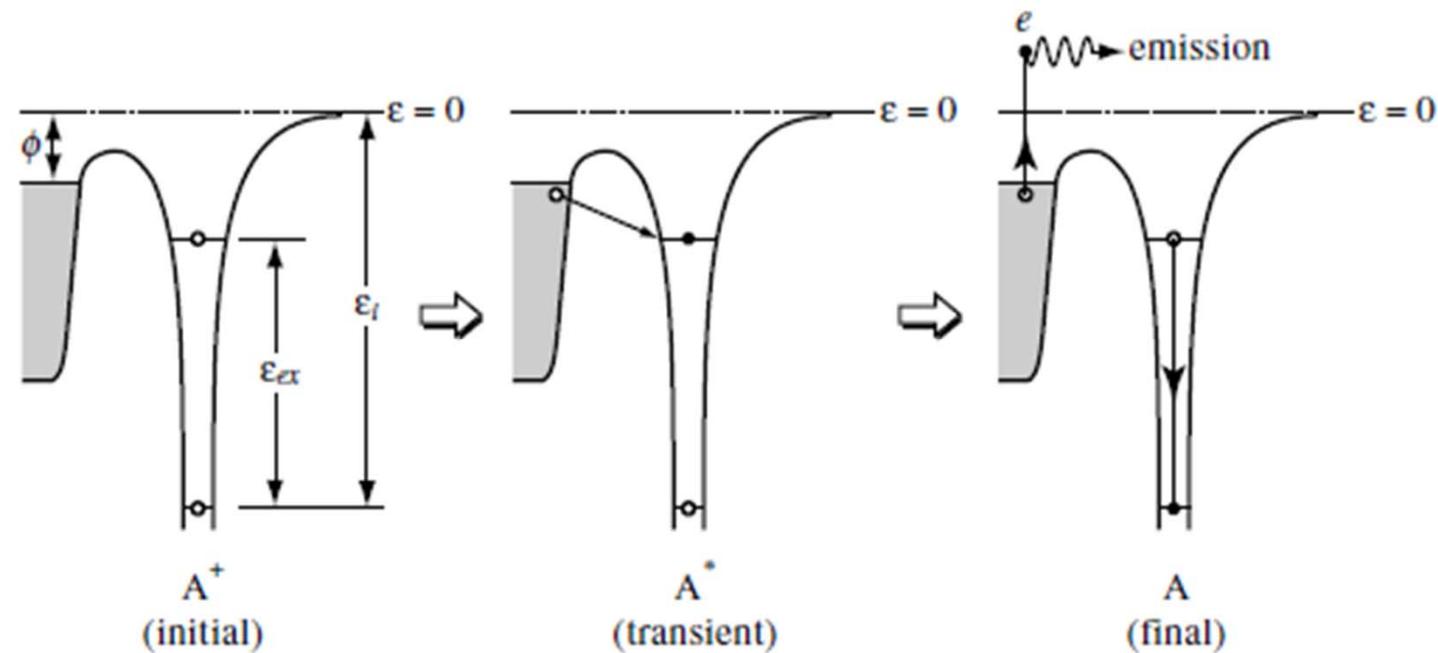


FIGURE 4.48

Schematics of a potential energy diagram for interaction of a particle with the surface (a) at a distance and (b) in closest contact.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 离子和中性粒子产生的电子弹射 (续)

■ 俄歇中和机制

ii $(\epsilon_i - \epsilon_{ex}) < \phi$.

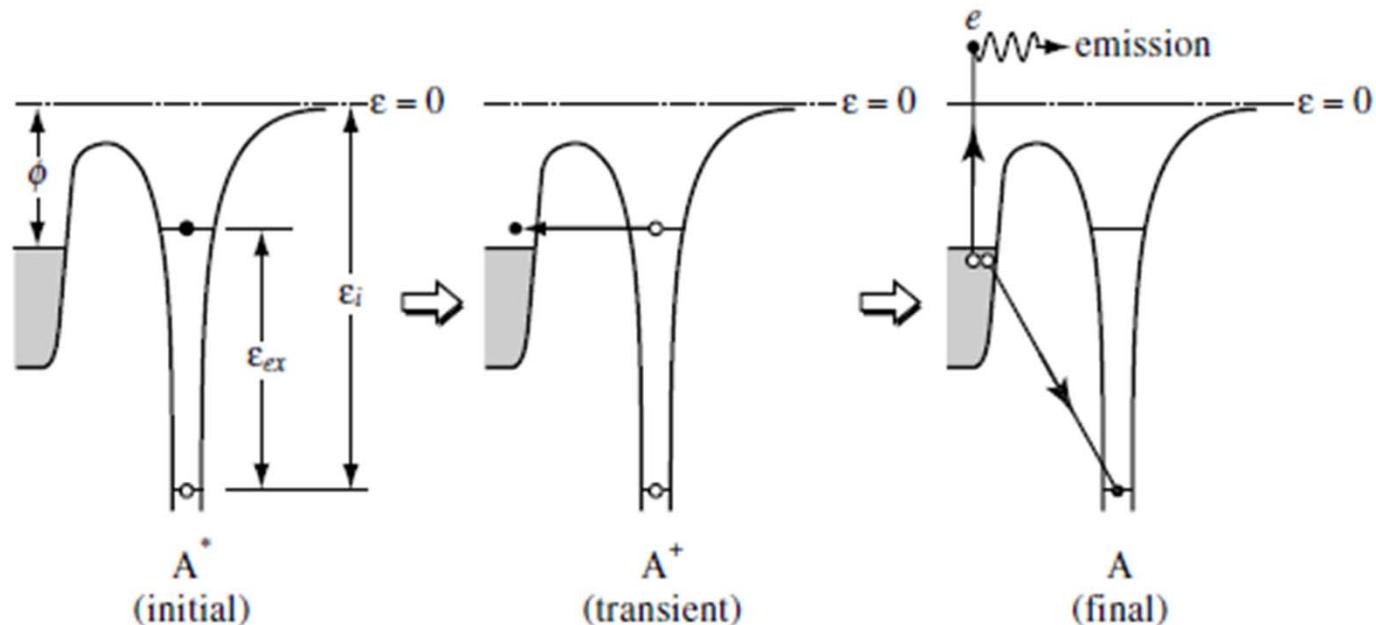
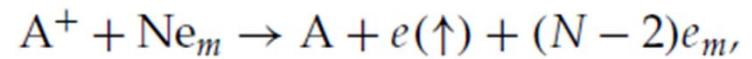
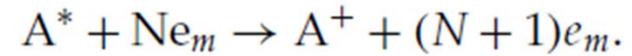


FIGURE 4.49

Electron ejection in the case of $(\epsilon_i - \epsilon_{ex}) \geq \phi$.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 离子和中性粒子产生的电子弹射

(续)

- 俄歇退激发/中和是二次电子发射产生的机制之一，但其产生效率有限

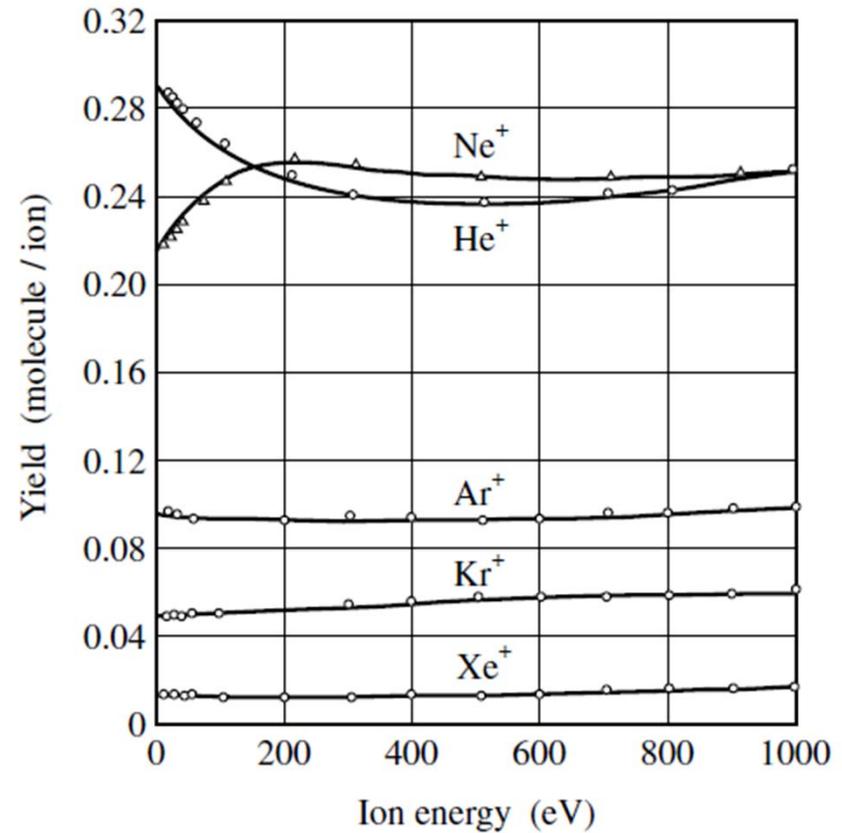
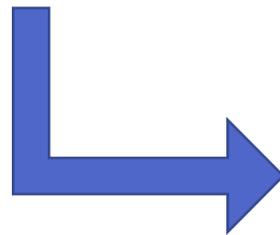


FIGURE 4.51

Secondary electron yields for rare gas ions colliding with a clean tungsten surface.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 表面的离子和中性粒子发射

■ 表面中和

- 条件：一束离子打到表面上
- 三种途径：
 - (1) 辐射 (比碰撞时间还长, 可忽略)
 - (2) 共振
 - (3) 俄歇中和 (参见表面电子弹射)

离子在表面被中和的概率
(与势垒的高度、宽度以及离子的垂直速度有关)

$$P_{neut}(V_{\perp}) = 1 - \exp\left(-\frac{A}{aV_{\perp}}\right).$$

修正

(离子离开表面时也可能发生中和)

$$P_{neut}(V_{\perp}) = 1 - \exp\left(-\frac{A}{a}\left(\frac{1}{V_{i\perp}} + \frac{1}{V_{f\perp}}\right)\right)$$

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 表面的离子和中性粒子发射 (续)

- 表面电离: 取决于表面分子属性、材料功函数、电离能、电子亲和势

- i. $\varepsilon_i < \phi$: The production of positive ions.
- ii. $\varepsilon_a > \phi$: The production of negative ions.
- iii. $\varepsilon_i > \phi > \varepsilon_a$.

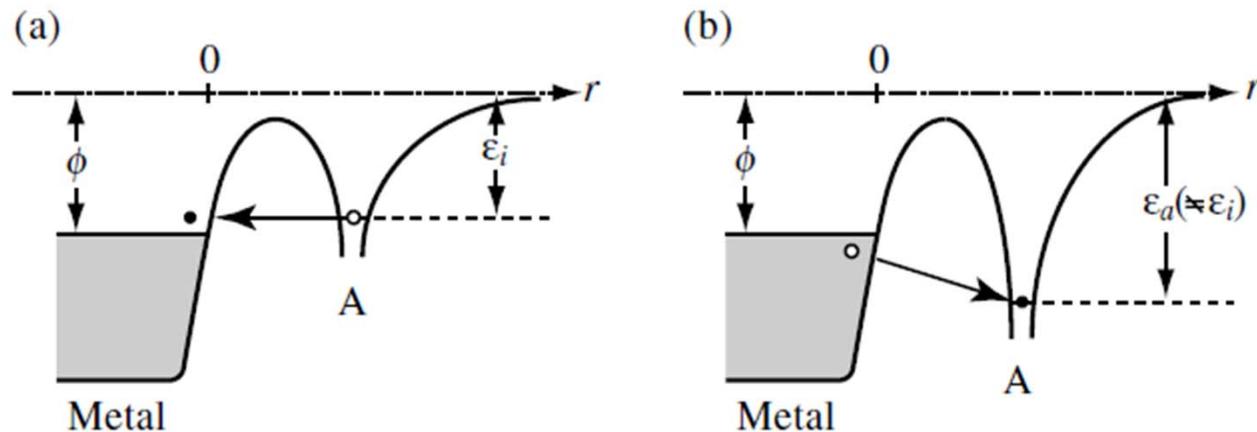


FIGURE 4.52

Potentials for surface ion production: (a) $\varepsilon_i < \phi$: production of positive ions, (b) $\varepsilon_a > \phi$: production of negative ions.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 表面的离子和中性粒子发射 (续)

■ 表面电离

- 例题：H原子在钨表面，确定产生电离所需的距离 z_c

$H(2S_{1/2};1s)$ has $\varepsilon_i = 13.6$ eV, $\varepsilon_i - \phi > 0$.

无外加电场不可能发生电离

电离条件： $(eEz_c + \phi - \varepsilon_i) > 0$.

$$\rightarrow z_c > (\varepsilon_i - \phi)/eE$$

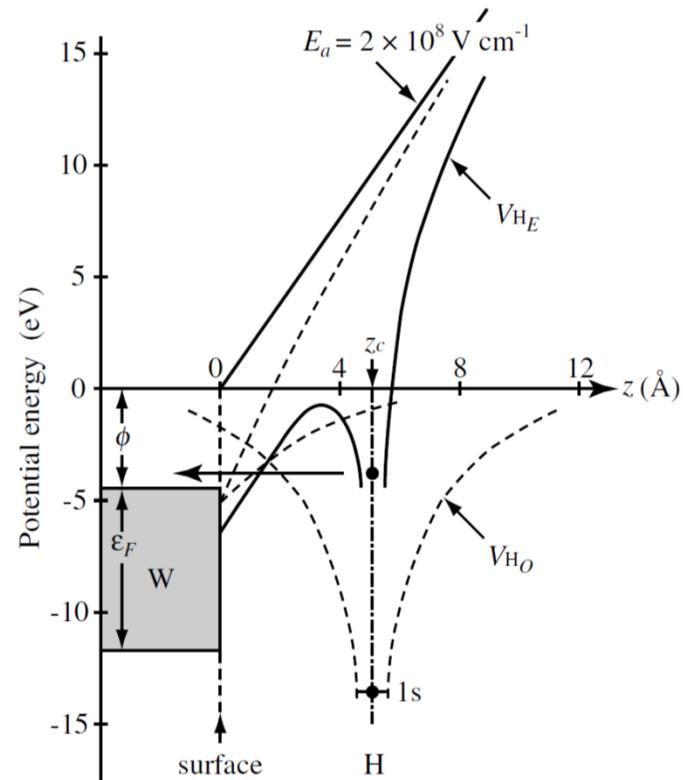


FIGURE 4.53

Potentials for a hydrogen atom on a W surface: (a) without external field (dashed line), (b) with the external field (solid line).

Exercise 4.11.2

A hydrogen atom resides at the surface of tungsten (W; $\phi = 4.5$ eV) in an external field 2×10^8 V cm⁻¹. Determine the critical distance z_c required to achieve field ionization.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 吸附

- 物理吸收：范德华力作用，可能有多层，所需热能是蒸发的1/3~1/2
- 化学吸收：化学键，作用势要大得多，单层，所需热能是蒸发的2~3倍
- 描述参数：表面覆盖率

$$\theta = \frac{\text{number of adsorbed molecules}}{\text{maximum uptake of molecules}}$$

吸附概率

$$s = \frac{\text{rate of adsorption}}{\text{rate of collisions with the surface}}$$

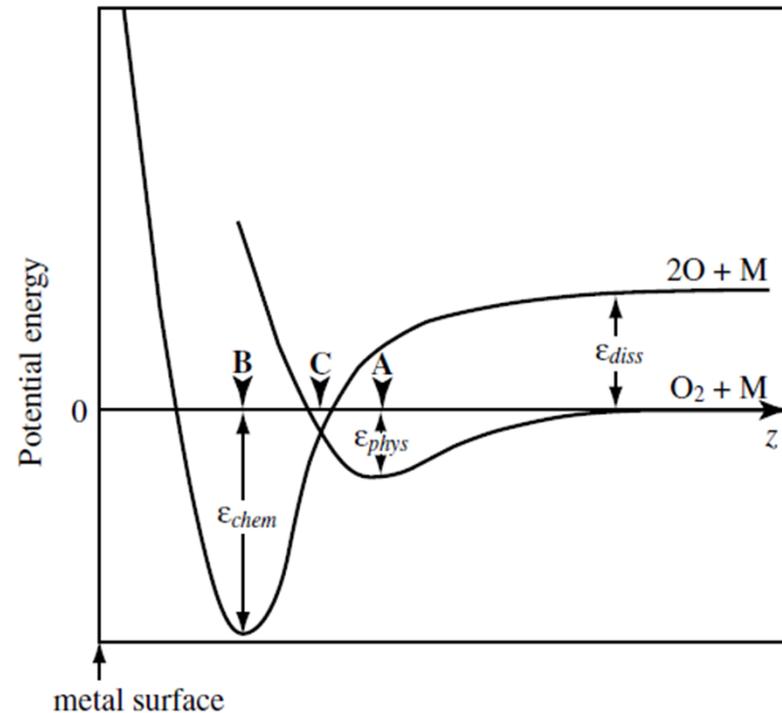


FIGURE 4.54

Potential energy diagrams for adsorption of an oxygen molecule on a metal surface.

气相和表面的基本过程 (3)

● 表面的基本过程

□ 吸附 (续)

■ 覆盖率与气压的关系

- 吸附速率正比于碰撞速率、气压和空余面积，即 $k_a p(1 - \theta)$.
- 解吸附速率正比于解吸附速率系数和吸附面积，即 $k_d \theta$.
- 由稳态条件，可得

b : 定义为平衡吸附常数

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} p = bp, \quad \longrightarrow \quad \theta = \frac{bp}{1 + bp}.$$

- 低气压时， $\theta \sim p$,
- 高气压时， $\theta \sim 1$
- 中等气压下： $\theta \sim p^{1/n}$,

解吸附：粒子在表面的残留时间

$$\tau_s = \tau_0 \exp(\varepsilon_{phys}/kT), \quad \tau_0 \sim 10^{-12} \text{ s}$$

《等离子体电子学》

第四章 气相和表面的基本过程(3)

本章结束

下一章：第五章 玻尔兹曼方程和带电粒子
输运方程

课件下载：<ftp://202.117.18.164/incoming/PE2017/> 

(在“幻灯片放映”模式中时单击该箭头)